

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年9月12日 (12.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/070443 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 37/20, 39/16, C07B 61/00 (IWAHARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 猿渡 鉄也 (SARUWATARI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01654
- (22) 国際出願日: 2002年2月25日 (25.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, KR, SG, US, ZA.
- (30) 優先権データ: 特願2001-56471 2001年3月1日 (01.03.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩原 昌宏
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BISPHENOL A

(54) 発明の名称: ビスフェノールAの製造方法

(57) Abstract: A process for producing bisphenol A by condensing phenol with acetone with the aid of an acid-form ion-exchange resin catalyst partly modified with a sulfurized amine compound, wherein the modified acid-form ion-exchange resin is one having a degree of modification of 10 to 20 mol%, excluding 20 mol%, when the acetone has a methanol concentration lower than 250 wt. ppm and is one having a degree of modification of 20 to 65 mol% when the acetone has a methanol concentration of 250 to 8,000 wt. ppm. By the process, the catalytic activity is inhibited from being reduced by the methanol contained as an impurity in the acetone. Thus, bisphenol A can be produced at a high conversion.

(57) 要約:

含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂触媒を用い、フェノールとアセトン縮合させてビスフェノールAを製造する方法において、変性酸型イオン交換樹脂として、アセトン中のメタノール濃度が250重量ppm未満の場合、変性率10モル%以上20モル%未満のものを、メタノール濃度が250～8000重量ppmの場合、変性率20～65モル%のものをを用いる。この方法により、アセトン中の不純物であるメタノールによる触媒活性の低下を抑え、高い転化率でビスフェノールAを製造することができる。

## 明 細 書

## ビスフェノールAの製造方法

技術分野

本発明はビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕の製造方法の改良に関し、さらに詳しくは、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂触媒を用い、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造するに際し、アセトン中の不純物であるメタノールによる触媒活性の低下を抑え、高い転化率でビスフェノールAを安定して製造する方法に関するものである。

背景技術

ビスフェノールAはポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチック、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物であることが知られており、近年その需要はますます増大する傾向にある。

このビスフェノールAは、酸性触媒及び場合により用いられる硫黄化合物などの助触媒の存在下に、過剰のフェノールとアセトンとを縮合させることにより製造される。

この反応において用いられる酸触媒としては、従来、硫酸や塩化水素などの無機鉱酸が用いられていたが、近年、陽イオン交換樹脂が注目され(英国特許第842209号明細書、同第849565号明細書、同第883391号明細書)、工業的に用いられるようになった。

一方、助触媒として用いられる硫黄化合物としては、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、チオグリコール酸などの置換基を有する若しくは有しないアルキルメルカプタン類が有効であることが知られている(米国特許第2359242号明細書、同第2775620号明細書)。このメルカプタン類は、反応速度を上げるとともに、選択率を向上させる作用を有している。例えば、ビスフェノールAの製造において、反応副生物として、主に2-(2-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(o, p'-体)

が生成し、その他トリスフェノール、ポリフェノールなどが生成する。特に、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などの原料として用いる場合、これらの副生物の含有量が少なく、着色のない高純度のビスフェノールAが要求される。このため、反応速度を上げるとともに、上記副生物の生成を抑え、選択率を高めるために、助触媒としてメルカプタン類が用いられる。

しかしながら、このメルカプタン類は、装置の腐食の原因となったり、臭気などの環境衛生上の問題があり、そのため、近年、上記陽イオン交換樹脂とメルカプタン類を併用する代わりに、触媒として、酸型イオン交換樹脂のスルホン酸基の一部にイオウ含有基を導入してなる各種の変性酸型イオン交換樹脂を用いることが行われている。

この変性酸型イオン交換樹脂の一つとして、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂が知られている。しかしながら、この変性酸型イオン交換樹脂を触媒とし、フェノールとアセトン縮合させてビスフェノールAを製造する場合、アセトン中の不純物であるメタノールによって、該触媒の活性が低下するという問題が生じる。そこで、このような問題を解決するために、反応原料中に少量の水を存在させることにより、該触媒活性の低下を抑制する方法が提案されている（特開平6-172241号公報、特開平10-175898号公報、特開平10-251179号公報、特開平10-251180号公報）。しかしながら、この方法においては、水による触媒活性の低下が新たに生じるため、触媒活性の低下を抑制する効果が十分に発揮されず、必ずしも満足し得る方法とはいえない。

一方、反応原料を予め精製処理し、該原料中の不純物であるR-X（Rはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基、XはOH、ハロゲン原子、カルボキシレート基、サルフェート基又はスルホネート基）で表される化合物の含有量を0.1重量%未満に低減する方法が提案されている（特開平6-25047号公報）。しかしながら、この方法は、予め原料のフェノール及びアセトンを精製処理しなければならず、原料の精製工程が増え、必ずしも満足し得る方法とはいえない。

## 発明の開示

本発明は、このような状況下で、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂触媒を用い、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造するに際し、アセトン中の不純物であるメタノールによる触媒活性の低下を抑え、高い転化率でビスフェノールAを安定して製造する方法を提供することを目的とするものである。

本発明の他の目的は、明細書の以下の記載から明らかである。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂触媒として、原料のアセトン中のメタノール濃度に応じて、変性率が異なるものを用いることにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂を触媒とし、フェノールとアセトンとを縮合させてビスフェノールAを製造するに当たり、上記変性酸型イオン交換樹脂として、アセトン中のメタノール濃度が250重量ppm未満の場合、変性率10モル%以上20モル%未満のものを、メタノール濃度が250～8000重量ppmの場合、変性率20～65モル%のものをを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法を提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の方法は、触媒として、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂を用い、フェノールとアセトンとを縮合させ、ビスフェノールAを製造する方法であって、上記変性酸型イオン交換樹脂に用いられるベースの酸型イオン交換樹脂としては、特に制限はなく、従来ビスフェノールAの触媒として慣用されているものを用いることができるが、特に触媒活性などの点から、強酸性であるスルホン酸型イオン交換樹脂が好適である。

該スルホン酸型イオン交換樹脂については、スルホン酸基を有する強酸性イオン交換樹脂であればよく特に制限されず、例えばスルホン化スチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂

などを挙げることができる。

一方、上記酸型イオン交換樹脂の部分変性に用いられる含イオウアミン化合物としては特に制限はなく、酸型イオン交換樹脂の変性に用いることのできる従来公知の化合物の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。該含イオウアミン化合物の例としては、3-メルカプトメチルピリジン、3-(2-メルカプトエチル)ピリジン、4-(2-メルカプトエチル)ピリジンなどのメルカプトアルキルピリジン類、2-メルカプトエチルアミン、3-メルカプトプロピルアミン、4-メルカプトブチルアミンなどのメルカプトアルキルアミン類、チアゾリジン、2,2-ジメチルチアゾリジン、2-メチル-2-フェニルチアゾリジン、3-メチルチアゾリジンなどのチアゾリジン類、4-アミノチオフェノールなどのアミノチオフェノール類などが挙げられるが、これらの中で、2-メルカプトエチルアミン及び2,2-ジメチルチアゾリジンが好ましい。これらの含イオウアミン化合物は、遊離の形態であってもよく、塩酸などの酸性物質の付加塩や第四級アンモニウム塩などの形態であってもよい。

これらの含イオウアミン化合物を用いて、前述のベースとなる酸型イオン交換樹脂を部分変性する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。

例えば適当な溶媒、好ましくは水などの水性溶媒中において、酸型イオン交換樹脂と含イオウアミン化合物を、所望の変性率になるように反応させることによって、変性することができる。反応は常温で行ってもよく、必要ならば加温して行ってもよい。この反応により、イオン交換基であるスルホン酸基と含イオウアミン化合物中のアミノ基とが反応し、イオン交換基の一部にイオウ含有基が導入され、変性される。

本発明の方法においては、原料のアセトン中のメタノール濃度に応じて、変性率の異なる変性酸型イオン交換樹脂が用いられる。

フェノールとアセトンの縮合触媒として、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂を用いる場合、アセトン中の不純物であるメタノールが、該変性酸型イオン交換樹脂中の含イオウアミン化合物残基と反応して、その触媒活性が低下するが、この際、メタノールと含イオウアミン化合物残基

との反応においては、変性酸型イオン交換樹脂中の未変性部分のスルホン酸基が触媒になっていることを、本発明者らは見出した。つまり、アセトン中のメタノール濃度が低い場合には、未変性部分のスルホン酸基が多く（変性率が低く）ても、メタノールと含イオウアミン化合物残基との反応が起こりにくいで、変性イオン交換樹脂の触媒寿命が長くなる。一方、メタノール濃度が高い場合には、未変性部分のスルホン酸基を少なく（変性率を高く）して、メタノールと含イオウアミン化合物残基との反応をしにくくすることにより、触媒寿命を長くすることができる。

したがって、本発明においては、原料のアセトン中のメタノール濃度が250重量ppm未満の場合には、変性率を10モル%以上20モル%未満とし、メタノール濃度が250～8000重量ppmの場合には、変性率を20～65モル%の範囲にすることにより、触媒活性の低下が抑えられ、触媒寿命が長くなる。メタノール濃度が700～8000重量ppmの場合は、変性率を26～65モル%の範囲にするのが好ましい。なお、変性率が10モル%未満では含イオウアミン化合物による変性効果が十分に発揮されず、メタノール濃度とは関係なく、触媒活性が低い。一方、変性率が65モル%を超えると遊離のスルホン酸基が少なくなり、やはりメタノール濃度とは関係なく、触媒活性が低下する。

また、本発明においては、原料中の水分は500～5000重量ppm程度の割合で含有するものを用いることができる。

ところで、原料のフェノールの水分量は、試薬又は工業品には一般的に500～1000ppm含まれている。原料のアセトンの水分量も同様に1000～3000ppm含まれている。

また、プロセス的には過剰量のフェノールと未反応のアセトンを回収しリサイクルさせるが、上記のような水分にするのはかなりの精製が必要である。このビスフェノールAの反応では、生成物のビスフェノールAと等モルの水が発生する。例えば、一般的なアセトンとフェノールの原料モル比1：10のときアセトンの20%の転化率で4000ppm程度、50%の転化率で9000ppm程度、70%の転化率で13000ppm程度の水濃度となる。つまり、原料中の水分量が500～2000ppm程度のときは、上記のように反

応により生成する水の方が多いため、反応成績には殆ど影響がない。実際、0.05～0.2%の水分添加では、メタノールの影響の抑制効果は殆どない。しかし、水分は目的物であるビスフェノールAの生成を抑制し、0.4%程度以上原料中に存在すると大きな活性低下につながる。

なお、本発明における変性率とは、酸型イオン交換樹脂のスルホン酸基の含イオウアミン化合物によるモル変性率を意味する。

本発明のビスフェノールAの製造方法においては、フェノールとアセトンとの使用割合は特に制限はないが、生成するビスフェノールAの精製の容易さや経済性などの点から、未反応のアセトンの量はできるだけ少ないことが望ましく、したがって、フェノールを化学量論的量よりも過剰に用いるのが有利である。通常、アセトン1モル当たり、3～30モル、好ましくは5～20モルのフェノールが用いられる。また、このビスフェノールAの製造においては、反応溶媒は、反応液の粘度が高すぎたり、凝固して運転が困難になるような低温で反応させる以外は、一般に必要ではない。

本発明におけるフェノールとアセトンとの縮合反応は、前述の含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔に、フェノールとアセトンを連続的に供給して反応させる固定床連続反応方式を用いることができる。この際、反応塔は1基でもよく、また2基以上を直列又は並列に配置してもよい。工業的には、該変性酸型イオン交換樹脂を充填した反応塔を2基以上直列に連結し、固定床多段連続反応方式を採用するのが、特に有利である。

この固定床連続反応方式における反応条件について説明する。

まず、アセトン／フェノールモル比は、通常1／30～1／3、好ましくは1／20～1／5の範囲で選ばれる。このモル比が1／30より小さい場合、反応速度が遅くなりすぎるおそれがあり、1／3より大きいと不純物の生成が多くなり、ビスフェノールAの選択率が低下する傾向がある。

また、反応温度は、通常40～150℃、好ましくは55～100℃の範囲で選ばれる。該温度が40℃未満では反応速度が遅い上、反応液の粘度が極めて高く、場合により、固化するおそれがあり、150℃を超えると反応制御が困難となり、かつビスフェノールA（p，p' ー体）の選択率が低下する上、



触媒の変性酸型イオン交換樹脂が分解又は劣化することがある。さらに、原料混合物のLHSV（液時空間速度）は、通常 $0.2 \sim 30 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ hr}^{-1}$ の範囲で選ばれる。

本発明の方法においては、反応塔から出てきた反応混合物は、公知の方法により後処理が施され、ビスフェノールAが取り出される。次に、この後処理の一例について説明すると、まず晶析に先立って濃縮を行う。濃縮条件については特に制限はないが、通常温度 $130 \sim 170^\circ\text{C}$ 、圧力 $13 \sim 53 \text{ kPa}$ の条件で濃縮が行われる。温度が $130^\circ\text{C}$ 未満では高真空が必要となり、 $170^\circ\text{C}$ を超えると不純物が増加したり、着色の原因となる。また、濃縮残液のビスフェノールAの濃度は $25 \sim 40$ 重量%の範囲にあるのが有利である。この濃度が $25$ 重量%未満ではビスフェノールAの回収率が低く、 $40$ 重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる。

濃縮残液からのビスフェノールAとフェノールの付加物の晶析は、通常減圧下で水の蒸発潜熱を利用して冷却する真空冷却晶析法によって行われる。この真空冷却晶析法においては、該濃縮残液に、水を $3 \sim 20$ 重量%程度添加し、通常温度 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 、圧力 $3 \sim 13 \text{ kPa}$ の条件で晶析処理が行われる。上記水の添加量が $3$ 重量%未満では除熱能力が十分ではなく、 $20$ 重量%を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。また晶析温度が $40^\circ\text{C}$ 未満では晶析液の粘度の増大や固化をもたらすおそれがあり、 $70^\circ\text{C}$ を超えるとビスフェノールAの溶解ロスが大きくなり、好ましくない。

次に、このようにして晶析されたビスフェノールAとフェノールの付加物は、公知の方法により分離したのち、通常、フェノールにより洗浄処理が施される。次いで、洗浄処理された付加物をビスフェノールAとフェノールとに分離処理するが、この場合、温度は通常 $130 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で選ばれ、一方圧力は通常 $3 \sim 20 \text{ kPa}$ の範囲で選定される。

この分離処理により得られたビスフェノールAは、その中の残留フェノールをスチームストリッピングなどの方法により、実質上完全に除去することによって、高品質のビスフェノールAが得られる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

### 実施例 1

内径 12 mm、高さ 1200 mm の充填層式の反応器に、触媒として 2-メルカプトエチルアミンにて 15 モル % 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂〔三菱化学（株）製、商品名：ダイヤイオン SK-104H〕69.3 ミリリットル（水で膨潤）を充填した。この反応器を 2 基直列に連結した。

第 1 段目の反応器に、フェノール 277 ミリリットル/h と、メタノール 100 重量 ppm を含むアセトン 31.2 ミリリットル/h を通液し、反応温度を 75℃ に保持して反応を行った。

反応混合物を経時的に分析し、フェノールの転化率を求めた、その結果を第 1 表に示す。

### 実施例 2

実施例 1 において、触媒として 2, 2-ジメチルチアゾリジンにて 25 モル % 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトンと、メタノール 650 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

その結果を第 1 表に示す。

### 実施例 3

実施例 1 において、触媒として 2, 2-ジメチルチアゾリジンにて 35 モル % 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトンと、メタノール 2000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

その結果を第 1 表に示す。

### 実施例 4

実施例 1 において、触媒として 2, 2-ジメチルチアゾリジンにて 50 モル % 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトンと、メタノール 5000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。

その結果を第 1 表に示す。

### 実施例 5

実施例 1 において、触媒として 2-メルカプトエチルアミンにて 45 モル %

変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトン、メタノール 3000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施した。

その結果を第 1 表に示す。

#### 実施例 6

実施例 1 において、触媒として 2-メルカプトエチルアミンにて 55 モル% 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトン、メタノール 1000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施した。

その結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 において、触媒として 2, 2-ジメチルチアゾリジンにて 15 モル% 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトン、メタノール 2000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施した。

その結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 2

実施例 1 において、触媒として 2, 2-ジメチルチアゾリジンにて 25 モル% 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトン、メタノール 10000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施した。

その結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 3

実施例 1 において、触媒として 2-メルカプトエチルアミンにて 35 モル% 変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトン、メタノール 15000 重量 ppm を含むアセトンに変更した以外は、実施例 1 と同様にして実施した。

その結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 4

実施例 1 において、触媒として 2, 2-ジメチルチアゾリジンにて 50 モル%

ル%変性したスルホン酸型イオン交換樹脂（前出）を用い、かつアセトン、メタノール20000重量ppmを含むアセトンに変更した以外は、実施例1と同様にして実施した。

結果を第1表に示す。

第 1 表 - 1

変性酸型イオン交換樹脂		アセトン中の	
実施例	含イオウアミン化合物	変性率	メタノール濃度
		(モル%)	(重量 ppm)
実施例 1	2-メルカプトエチルアミン	15	100
実施例 2	2, 2-ジメチルチアゾリジン	25	650
実施例 3	2, 2-ジメチルチアゾリジン	35	2000
実施例 4	2, 2-ジメチルチアゾリジン	50	5000
比較例 1	2, 2-ジメチルチアゾリジン	15	2000
比較例 2	2, 2-ジメチルチアゾリジン	25	10000
比較例 3	2-メルカプトエチルアミン	35	15000
比較例 4	2, 2-ジメチルチアゾリジン	50	20000
実施例 5	2-メルカプトエチルアミン	45	3000
実施例 6	2-メルカプトエチルアミン	55	1000

第 1 表 - 2

フェノール転化率 (%)

	第 1 段目反応器			第 2 段目反応器		
	反応開始時	300 時間後	600 時間後	反応開始時	300 時間後	600 時間後
実施例 1	12.2	10.8	8.7	15.5	13.7	11.2
実施例 2	12.5	11.2	9.9	15.6	14.2	13.3
実施例 3	12.1	10.9	9.4	15.2	13.8	13.1
実施例 4	10.9	8.2	7.1	14.5	12.5	11.8
比較例 1	12.3	6.2	4.1	15.6	8.1	6.3
比較例 2	12.3	6.0	3.7	15.4	8.3	4.3
比較例 3	12.0	7.2	3.4	15.0	10.9	5.2
比較例 4	10.6	6.2	3.9	14.1	11.0	6.1
実施例 5	11.5	10.7	9.5	14.9	13.7	13.0
実施例 6	10.5	8.0	6.9	13.7	11.8	11.1

産業上の利用の可能性

本発明によれば、含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂触媒を用い、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノール A を製造するに際し、アセトン中の不純物であるメタノールによる触媒活性の低下を抑え、高い転化率でビスフェノール A を安定して製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

- 1 含イオウアミン化合物で部分的に変性した酸型イオン交換樹脂を触媒とし、フェノールとアセトンを縮合させてビスフェノールAを製造するに当たり、上記変性酸型イオン交換樹脂として、アセトン中のメタノール濃度が250重量ppm未満の場合、変性率10モル%以上20モル%未満のものを、メタノール濃度が250～8000重量ppmの場合、変性率20～65モル%のものをを用いることを特徴とするビスフェノールAの製造方法。
- 2 変性酸型イオン交換樹脂として、アセトン中のメタノール濃度が700～8000重量ppmの場合、変性率26～65モル%のものをを用いる請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
- 3 酸型イオン交換樹脂が、強酸性のスルホン酸型イオン交換樹脂である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
- 4 含イオウアミン化合物が、メルカプトアルキルピリジン類、メルカプトアルキルアミン類、チアゾリジン類及びアミノチオフェノール類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
- 5 メルカプトアルキルアミン類が2-メルカプトエチルアミンであり、チアゾリジン類が2,2-ジメチルチアゾリジンである請求項4記載のビスフェノールAの製造方法。
- 6 少なくとも2基の反応器を直列に連結した反応装置において、フェノールとアセトンを縮合させる請求項1記載のビスフェノールAの製造方法。
- 7 アセトン／フェノールモル比が1／30～1／3で、反応温度が40～150℃の条件下でフェノールとアセトンを縮合させる請求項6記載のビスフェノールAの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01654

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/20, C07C39/16, C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C37/20, C07C39/16, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-251179 A (Chiyoda Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), (Family: none) Column 1, lines 17 to 22; column 2, lines 35 to 38; column 3, lines 8 to 9; column 4, lines 5 to 22	1-5, 7 6
X Y	JP 10-251180 A (Chiyoda Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), (Family: none) Column 1, lines 17 to 22; column 2, lines 22 to 25; column 2, line 50 to column 3, line 2	1, 3-5, 7 2, 6
X Y	JP 10-212257 A (Chiyoda Corp.), 11 August, 1998 (11.08.98), (Family: none) Column 1, lines 18 to 23; column 2, lines 33 to 36, lines 47 to 49; column 4, lines 1 to 20	1-5, 7 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May, 2002 (21.05.02)

Date of mailing of the international search report

04 June, 2002 (04.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01654

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-175898 A (Chiyoda Corp.), 30 June, 1998 (30.06.98), (Family: none) Column 1, lines 20 to 25; column 2, lines 47 to 49; column 3, lines 1 to 2; column 3, line 34 to column 4, line 21	1-5, 7 6
Y	EP 0249102 A2 (Bayer A. G.), 16 December, 1987 (16.12.87), Page 5 & JP 62-298454 A                      & US 5212206 A & US 5284981 A                      & CA 1318331 C & DE 3619450 A1                      & DE 3760941 A1	2
P, Y	JP 2001-335522 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 December, 2001 (04.20.01), (Family: none) Example 4	2
Y	EP 0770590 A1 (General Electric Co.), 02 May, 1997 (02.59.97), Page 3 & JP 9-176071 A                      & CN 1157282 A & ES 2162980 T3	6
Y	EP 0682004 A1 (General Electric Co.), 15 November, 1995 (15.19.95), Page 4 & JP 8-48643 A                      & US 5414152 A & CN 1117482 A                      & ES 2119312 T3	6
Y	EP 0442122 A1 (Mitsui Toatsu Chem. Inc.), 21 August, 1991 (21.08.91), Column 5 & JP 3-291249 A                      & KR 9210570 B1 & US 5087767 A                      & CA 2032950 C & ES 2068986 T3	6
Y	JP 62-148440 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 July, 1987 (02.07.87), (Family: none) Page 2, lower left column	6



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C37/20, C07C39/16, C07B61/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C37/20, C07C39/16, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-251179 A (千代田化工建設株式会社) 1998.09.22 (ファミリーなし) 第1欄第17-22行、第2欄第35-38行、第3欄第8-9行、第4欄第5-22行	1-5, 7 6
X Y	JP 10-251180 A (千代田化工建設株式会社) 1998.09.22 (ファミリーなし) 第1欄第17-22行、第2欄第22-25行、第2欄第50行-第3欄第2行	1, 3-5, 7 2, 6
X Y	JP 10-212257 A (千代田化工建設株式会社) 1998.08.11 (ファミリーなし) 第1欄第18-23行、第2欄第33-36行、第2欄第47-49行、第4欄第1-20行	1-5, 7 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.05.02

国際調査報告の発送日

04.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大嶋 倫世

4H

9837

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-175898 A (千代田化工建設株式会社) 1998.06.30 (ファミリー) 第1欄第20-25行、第2欄第47-49行、第3欄第1-2行、第3欄第34行-第4欄第21行	1-5, 7 6
Y	EP 0249102 A2 (BAYER A.G.) 1987.12.16 第5頁 & JP 62-298454 A & US 5212206 A & US 5284981 A & CA 1318331 C & DE 3619450 A1 & DE 3760941 A1	2
P, Y	JP 2001-335522 A (三菱化学株式会社) 2001.12.04 (ファミリー) 実施例4.	2
Y	EP 0770590 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.) 1997.05.02 第3頁 & JP 9-176071 A & CN 1157282 A & ES 2162980 T3	6
Y	EP 0682004 A1 (GENERAL ELECTRIC CO.) 1995.11.15 第4頁 & JP 8-48643 A & US 5414152 A & CN 1117482 A & ES 2119312 T3	6
Y	EP 0442122 A1 (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 1991.08.21 第5欄 & JP 3-291249 A & KR 9210570 B1 & US 5087767 A & CA 2032950 C & ES 2068986 T3	6
Y	JP 62-148440 A (三菱化学株式会社) 1987.07.02 (ファミリー) 第2頁左下欄	6